

## Chemical mechanical polishing (CMP) slurry for copper and method of use in integrated circuit manufacture

**Publication number:** CN1223308

**Publication date:** 1999-07-21

**Inventor:** WATTS DAVID (US); BAJAJ RAJEEV (US); DAS SANJIT (US)

**Applicant:** MOTOROLA INC (US)

**Classification:**

- **International:** B24B37/00; C09G1/02; C09K3/14; H01L21/304;  
B24B37/00; C09G1/00; C09K3/14; H01L21/02; (IPC1-  
7): C23F1/18; C09G1/02

- **European:** C09G1/02; C09K3/14D2; C09K3/14D4

**Application number:** CN19981020987 19981020

**Priority number(s):** US19970954190 19971020

**Also published as:**



US5897375 (A1)  
JP11238709 (A)  
CN1195896C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1223308

Abstract of corresponding document: **US5897375**

A method for chemical mechanical polishing (CMP) a copper layer (22) begins by forming the copper layer (22). The copper layer (22) is then exposed to a slurry (24). The slurry (24) contains an oxidizing agent such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a carboxylate salt such as ammonium citrate, an abrasive slurry such as alumina abrasive, an optional triazole or triazole derivative, and a remaining balance of a solvent such as deionized water. The use of the slurry (24) polishes the copper layer (22) with a high rate of removal whereby pitting and corrosion of the copper layer (22) is reduced and good copper interconnect planarity is achieved. This slurry (24) has good selectivity of copper to oxide, and results in copper devices which have good electrical performance. In addition, disposal of the slurry (24) is not environmentally difficult since the slurry (24) is environmentally sound when compared to other prior art slurries.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C23F 1/18

C09G 1/02

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98120987.4

[43]公开日 1999年7月21日

[11]公开号 CN 1223308A

[22]申请日 98.10.20 [21]申请号 98120987.4

[30]优先权

[32]97.10.20 [33]US [31]954190

[71]申请人 摩托罗拉公司

地址 美国伊利诺伊州

[72]发明人 D·瓦茨 R·巴加吉 S·达斯  
J·法卡斯 C·丹格 M·福里曼  
J·A·萨拉维亚 J·戈迈兹  
L·B·库克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书2页 说明书7页 附图页数3页

[54]发明名称 用于铜的化学机械抛光(CMP)浆液以及  
用于集成电路制造的方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于化学机械抛光(CMP)一层铜层(22)的方法,开始于形成该铜层(22)。而后将该铜层(22)暴露于一种浆液(24)。该浆液(24)含有一种氧化剂如H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,一种羧酸盐如柠檬酸铵,一种磨料浆液如矾土磨料,一种任选的三唑或三唑衍生物,以及一种余量的溶剂如去离子水。使用该浆液(24)以高清除速率抛光该铜层(22),其中该铜层(22)的点蚀和腐蚀减少并可获得良好的铜互连平面性。该浆液(24)具有良好的铜相对于氧化物的选择性,得到具有良好电性能的铜设备。此外,对该浆液(24)的处理不会遇到环境上的困难,因为该浆液(24)与其它现有技术的浆液相比环境更为安全可靠。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种化学机械抛光浆液 (24)，其特征在于，  
一种氧化剂在 0.2 wt% 至 5 wt%；  
一种羧酸盐在 0.2 wt% 至 20 wt%；以及  
一种磨料浆液在 1.0 wt% 至 12 wt%。

2. 一种抛光在集成电路 (10) 上的铜层 (22) 的方法，其特征在于，包括下列步骤：

形成一层具有顶表面的电介质层 (20)；  
形成在该电介质层 (20) 上的开口；  
形成一层其特征在于铜 (22) 在开口内并覆盖该电介质层的顶表面的层；以及

用浆液 (24) 抛光其特征在于铜 (22) 的该层，该浆液的特征在于一种氧化剂、一种柠檬酸盐、一种磨料浆液以及一种溶剂，其中其特征在于铜覆盖该电介质层顶表面的该层的一部分被清除并且该层的一部分的特征在于铜残留在该开口处。

3. 一种抛光在集成电路 (10) 上的铜层 (22) 的方法，其特征在于，包括下列步骤：

形成第一电介质层 (16)；  
在该第一电介质层上形成浸蚀终止层 (18)；  
在该浸蚀终止层上形成第二电介质层 (20)，其中第二电介质层具有一层顶表面；  
穿过该第一电介质层形成一个通道(via)；  
穿过该第二电介质层形成互连沟槽，其中该通道(via)在该互连沟槽的下面；  
在该互连沟槽和该通道(via)内形成一层阻挡层；

形成一层其特征在于铜 (22) 在该互连沟槽内、在该通道(via)内、在该第二电介质层顶表面上、以及在该阻挡层上的层；以及

用浆液 (24) 抛光其特征在于铜的该层，该浆液的特征在于一种氧化剂、一种柠檬酸盐、一种磨料浆液、一种三唑衍生物、以及一种溶

剂，其特征在于铜的该层的一部分残留在该通道(via)和该互连沟槽中，而其特征在于铜覆盖该第二电介质层顶表面的该层的一部分被清除。

## 说 明 书

---

### 用于铜的化学机械抛光（ CMP ）浆液 以及用于集成电路制造的方法

本发明一般涉及半导体的制造，更具体地说，涉及一种用于抛光在集成电路（ ICs ）上的铜互连（ copper interconnects ）的一种浆液组合物，该组合物含有过氧化氢、柠檬酸、柠檬酸铵以及矾土磨料。

集成电路（ IC ）工业现在正在研究和开发可用于集成电路（ ICs ）中的新的金属互连材料和结构。一种有发展前途的并将在未来用于集成电路（ IC ）互连的金属材料是铜（ Cu ）。铜是集成电路工业中所希望的，因为铜具有比现在在集成电路工业中使用的铝和其它金属材料更为改进的电迁移阻力。另外，铜具有比其它通用金属材料更低的电阻率，因此集成电路设备的性能可以通过使用铜互连而得到很大提高。

然而，目前还没有可以有效地对铜材进行等离子蚀刻或湿法蚀刻以使有用的铜互连在集成电路表面上充分形成的公知技术。为了克服这一局限，铜的化学机械抛光（ CMP ）被建议作为最具前途的替代方法，该方法可以在集成电路上适当的形成铜互连。因此工业上目前正在研究可用于在集成电路（ IC ）上形成铜互连的最佳的化学机械抛光（ CMP ）浆液。

在本工业中公知使用  $H_2O_2$  或  $H_3PO_4$  作为浆液中的氧化剂以进行铝抛光。在本领域中也已公知使用  $H_2O_2$  、  $KIO_3$  、  $Ce(NO_3)_4$  、  $Fe(NO_3)_3$  和  $K_3Fe(CN)_6$  中的一种以抛光钨材。还公知使用  $HNO_3$  、  $HN_4OH$  或  $KMnO_4$  之一以进行铜的抛光。因此，这些化合物已经被 CMP 专家们广泛地进行了研究，目的是为了找到一种最佳的铜 CMP 工艺。然而，使用这些公知的化学药品尚未能生产出最佳的铜抛光产品。

例如，使用上述公知的化学组成进行了各种实验，其结果为下列的一种或多种：（ 1 ）清除速率差导致 CMP 产率不足；（ 2 ）铜材的过度点蚀和/或腐蚀导致设备性能和设备产量降低；（ 3 ）层的平面性缺

陷；（4）IC电性能差；或（5）对铜和相邻氧化物材料的低选择性（“氧化物”是指“二氧化硅”并且这两个词在此可互换使用。）。

因此，工业上需要改进的CMP浆液，该浆液可用于制造铜互连而同时减少或限制一种或多种上述常见的铜CMP缺陷。此种改进的浆液应具有良好的清除速率使得CMP产率得以提高，铜材的点蚀和腐蚀减少或受限使得设备性能和产量得以提高，铜层的平面性得以提高，集成电路的电性能得以提高，和/或铜相对于氧化物的选择性改进。

图1-5以截面图示出了使用根据本发明的化学机械抛光(CMP)浆液在集成电路(IC)上形成铜互连的方法。

为简单和清楚起见在图中所示的元件没有按比例形式画出。例如，为了清楚起见而将一些元件的尺寸相对于其它元件进行了放大。另外，在认为适当的地方参考数字在图中重复标出以说明相应的或类似的元件。

一般地，本发明涉及一种用于集成电路(IC)工业中的新浆液以形成化学机械抛光(CMP)的铜互连。更具体地说，此处所指的浆液含有一种氧化剂(例如，过氧化氢H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、一种柠檬酸盐(例如，柠檬酸铵或柠檬酸钾)、一种磨料浆液(例如，矾土磨料或二氧化硅磨料)以及一种平衡溶剂例如去离子水或一种醇。另外，化合物1,2,4-三唑或三唑衍生物如苯并三唑可以包含在该浆液中以改进铜抛光的平面性。

实验显示使用此种新的铜浆液其结果是提高了铜的清除速率，因此通过使用CMP加工工具可以提高产量。观察到清除速率大于5000埃/分钟。另外，实验结果显示铜材的点蚀和腐蚀减少，因此集成电路的速度提高并且集成电路的产量也比现有技术的铜浆液高。此外，当使用此处的浆液时，可以获得良好的平面性。良好的平面性导致增强的铜互连的横截面因此电性能通过减少互连电阻而提高。再者，当使用此种浆液时，在进行铜的双嵌或单嵌时，铜相对于二氧化硅的选择性高则便于抛光终止。此外，此处的CMP浆液与在集成电路(IC)工业中使用的其它浆液相比对环境更为安全可靠。

参照附图1-5可以进一步理解本发明。

图 1 - 5 所示为形成用于集成电路 ( IC ) 的铜互连的方法。图 1 所示为具有基体 12 的半导体结构 10。在图 1 中，基体 12 具有一基/底区域，该区域一般为一单晶硅片。然而，也可以使用其它半导体基体如锗、砷化镓、锗硅、硅-绝缘体 ( SOI ) 基体、碳化硅基体、外延层、聚硅基体等。

尽管在图 1 中并未特别提及，常规集成电路工艺用于在初始基材表面上形成绝缘区和有源电气设备(如，电容器、MOSFETs、双极设备、二极管、逻辑门等)。这些层固有地集中地作为基/底层 12 示于图 1 中。在基体上形成的这些有源设备通过半导体层如聚硅、非晶硅或硅化物 ( salicided ) 区互连。在供选择的比较方案中，这些有源电路也可通过金属互连或某些半导体互连和金属互连的结合而互连。图 1 所示层 14 代表这些半导体或金属互连结构中的至少一种。如果层 14 被选择为一种金属互连，则通常选择下列材料，如钨、铝和铝合金、铜、金、银、耐火金属、导电氧化物及其复合材料，或其类似物。

图 1 示出电介质层 16 在互连结构 14 的顶部形成。在一种形式中，图 1 的层 16 为一炉法原硅酸四乙酯 ( TEOS ) 层和/或臭氧 TEOS 层。在其它形式中，层 16 可以为一种低 K 电介质 (low-k dielectric)、硼磷硅酸盐玻璃 ( BPSG )、氟化 TEOS ( FTEOS ) 聚合物材料、等离子增强 TEOS ( PE TEOS ) 及其复合物等。层 16 的典型厚度大约在 2000 埃 - 8000 埃之间且该电介质层一般由某种形式的化学气相沉积 ( CVD ) 而形成。

而后在层 16 的顶部形成浸蚀终止层 18。层 18 通常由一种等离子增强氮化物 ( PEN )、氧氮化硅 ( SiON ) 材料、其复合物以及当暴露于氧化浸蚀物质中时具有与氧化物不同的浸蚀速率的类似层所构成。层 18 的典型厚度大约为 100 埃 - 300 埃。重要的是需要注意，当无需使用图 1 结构中的任何浸蚀终止层时，可以用定时浸蚀。因此浸蚀终止层 18 是任意的。

当形成浸蚀终止层 18 后，在该浸蚀终止层 18 上形成电介质层 20。层 20 的材料组成与层 16 相同，该组成已在前述讨论过了。另外，层

20 的厚度与前述讨论过的层 16 的厚度相应或者层 16 的厚度最多为层 20 厚度的两倍。而后用公知的光刻工艺和常规的浸蚀技术以穿过层 16 形成一个通道开口(via opening)和穿过层 20 形成一个沟槽互连开口。这些穿过层 16 和 20 的开口可以用双嵌工艺中公知的通道(via)第一方式或者沟槽第一方式来形成。此外，尽管此处讲述的双嵌工艺示于图 1 - 5 中，此处的抛光浆液和工艺可以用来形成单嵌结构或铜塞区域。

而后在层 20 的顶表面上，在层 16 的通道开口内，并且在层 20 的互连开口内沉积导电层 22。图 1 所示的层 22 是由薄阻挡层的形成开始的。典型的阻挡层包括氮化钽、氮化钛、钛钨、钽、钛、氮化钽硅、氮化钨、这些材料的合金，及其组合物，等等。该阻挡层的典型厚度在约 20 埃至几百埃之间。该阻挡层需要确保在其后的金属化区域中含有适量的铜。只要形成充分的阻挡层，含有铜原子的连续的铜区域将不会对周围的含硅区域（如， $\text{SiO}_2$ ）造成不利污染。

在阻挡层形成后，使用化学气相沉积（CVD）工艺以在阻挡层上形成铜层。该铜层的典型厚度为 1000 - 3000 埃。此铜材或者为一纯铜层（即，没有有意掺入另一种原子或另一组原子）或为一铜合金（有意与另一种除铜以外的原子相掺杂）。另外，该 CVD 铜层也可与前述沉积的阻挡层进行化学反应以在图 1 所示的层 22 中形成至少一层界面/底合金材料。该 CVD 铜层可以用一种铜的离子化金属等离子（IMP）层或一种铜合金的 IMP 层代替。同样，晶种层可以用准直物理气相沉积（PVD）工艺形成。典型地，在图 1 中沉积的该铜材其铜的浓度大于 80 %。

当 IMP 和/或 CVD 铜层形成后，使用电镀工艺以在该 CVD 或 IMP 铜基上形成外加的铜材。典型地，直至层 22 的总厚度达到约 7000 - 15000 埃时开始进行电镀铜。该电镀铜可以为纯铜或为一铜复合材料。

图 2 所示为图 1 的结构 10 被设置于化学机械工艺（CMP）工具中。如图 2 所示，图 1 的铜层 22 与化学机械抛光（CMP）浆液 24 相互接触。化学机械抛光垫 26 与浆液 24 相互接触并且进行机械转动并对其施加压力以得到对层 22 顶部的有效的化学/机械清除。

图 2 示出了一种氧化层 22a，该层是由层 22 形成的。层 22a 为氧化铜层，该层是由于层 22 暴露于图 2 所示的浆液 24 中造成的。实质上，层 24 含有一种氧化性物质该物质使层 22 顶部的薄层发生氧化以形成如图 2 所示的层 22a。在浆液 24 中的其它化学物质将化学侵蚀层 22a 以使层 22a 溶解于浆液 24 中。另外，浆液 24 中的各种颗粒或磨料浆液物质与抛光垫 26 的机械运动一起导致对层 22a 进行机械研磨以进一步实现从层 22 上清除层 22a。通过对层 22a 进行渐进的氧化和清除以及其后形成氧化的 Cu 层，层 22a 的顶部表面被清除以便能够进行有效的铜化学机械抛光（CMP）。

图 2 中的浆液 24 含有一种氧化剂、一种羧酸盐（如柠檬酸盐）、一种磨料浆液、一种溶剂，以及一种可选择使用的三唑或三唑衍生物。特别地，可以在浆液中使用的氧化剂为过氧化氢（ $H_2O_2$ ）。能有效的清除铜的羧酸盐包括许多柠檬酸盐中的一种，如柠檬酸铵或柠檬酸钾中的一种或多种。实验显示具有良好的铜清除能力和平面化性能（planarization）的一种典型的磨料为氧化铝磨料，但是可以用二氧化硅磨料代替氧化铝磨料或二氧化硅磨料外加氧化铝磨料一起使用。另外，可选择的三唑衍生物或三唑溶液可以加入到浆液中。实验发现，例如，向铜 CMP 浆液中加入 1,2,4-三唑，通过减少凹入氧化沟槽开口的铜的量而提高了铜的平面化。图 2 中浆液 24 所用典型溶剂是一种或多种去离子水（ $H_2O$ ）或一种醇。

一般地，浆液 24 的氧化剂（ $H_2O_2$ ）可以是约 0.2 重量百分数（wt%）至 5.0 重量百分数（wt%）范围内的任何值。该羧酸盐或柠檬酸盐可以在约 0.2 重量百分数至 20 重量百分数范围内。该磨料浆液（氧化铝磨料）占浆液 24 的约 1.0 重量百分数至 12.0 重量百分数。另外，可以包含在浆液 24 中的一种可选择的三唑或三唑衍生物占浆液 24 的约 0.05 重量百分数至 2.0 重量百分数。浆液 24 的余量典型地为去离子水和/或一种醇溶液。

在一种优选的形式中，实验显示，使用范围在 1.0 重量和 1.5 重量百分数之间的过氧化氢，浓度在 0.8 重量百分数和 1.3 重量百分数范围

内的柠檬酸盐，浓度范围在 2.0 重量百分数和 4.0 重量百分数范围内的矾土磨料，浓度在约 0.1 重量百分数和 0.2 重量百分数之间的三唑，以及一种余量的溶剂时，可得到充分的铜（Cu）抛光。在此范围内使用的一种优选溶液含有 1.2 重量百分数的过氧化氢，1.1 重量百分数的柠檬酸铵，3.0 重量百分数的矾土浆液，0.12 重量百分数的 1,2,4-三唑，以及余量的去离子水（H<sub>2</sub>O）。

图 3 所示为前述层 22a 在浆液 24 和抛光垫 26 的机械运动共同作用下而被清除。当抛光工艺和氧化物被清除时，连续形成氧化层 22b。这些氧化层 22b 随时间(over time)连续形成并且新的 Cu 原子暴露于浆液中，这些层不断地被浆液 24 的化学作用和抛光垫 26 的机械相互作用的共同作用下而清除。因此，如图 3 所示，当层 22 的总平面性随时间逐渐提高时，电介质 20 上所覆盖的层 22 的总厚度减少。

图 4 所示为使用浆液 24 化学机械抛光（CMP）连续进行直至形成如图 4 所示的铜互连 28。在一种优选的形式中，应使所形成的该互连 28 与层 20 的顶表面共面。然而，在大多数 CMP 系统中可能发生铜层 22 上形成一些沟槽/表面凹陷，导致如图 4 所示的凹陷互连 28。值得注意的是，在 CMP 浆液中所存在的三唑或三唑衍生物，实验显示可以减少该不利的铜互连 28 的凹陷。然而，不是在所有应用中都能够完全限制层 28 的凹陷。图 4 也示出了薄铜氧化物层 22c 可残留在互连层 28 的顶表面上。

图 5 所示为图 4 所示的铜凹陷缺陷可以通过在如图 2 - 4 所示的铜抛光后再进行随后的氧化物抛光而弥补。为了进行氧化物抛光，在半导体结构 10 的顶部提供第二浆液 30 和第二抛光垫 32 以进行第二 CMP 操作。图 5 中的抛光垫 32 和图 3 中的抛光垫 26 可以是同一 CMP 工具上的同一块垫，垫 26 和 32 也可大为不同的 CMP 工具上的不同的抛光垫。浆液 30 和 24 优选为不同的，其中浆液 30 优选为选择铜而清除氧化物的，而浆液 24 优选为选择氧化物而用于清除铜。在图 5 中，浆液 30 典型地为含有 KOH 和去离子水的二氧化硅磨料。该浆液 30 与抛光垫 32 一起将能够有效地清除层 20 的薄顶部，其中再次使层 20 与铜

互连 28 的顶表面共面。

在图 5 中，通过使用在此讲述的铜 CMP 浆液而完成铜双嵌互连。

尽管本发明已经参照具体实施方案进行了描述和说明，但是不应认为那些用于说明的实施方案是对本发明的限制。那些本领域的熟练人员应能认识到在不超出本发明的精神和范围的条件下可以进行改进和变化。例如，此处所讨论的厚度很可能随时间发生收缩正如石印片尺寸收缩和技术进步。也可使用其它沉积方法如低压 CVD（LPCVD）、等离子增强 CVD（PECVD）、物理气相沉积（PVD）、化学镀、溅射等以形成此处的各种层。除 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以外的其它氧化剂也可使用，此处的氧化剂可以是任何能氧化铜的化学药品。因此，本发明包括所有权利要求范围内的变化和改进。

## 说 明 书 附 图

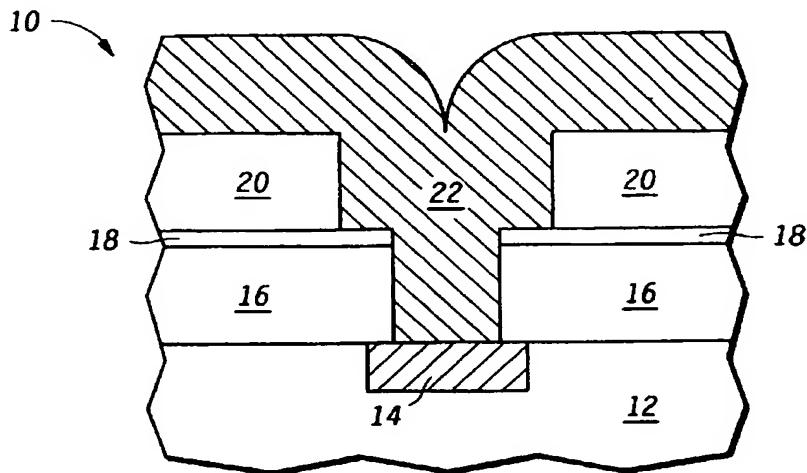


图 1

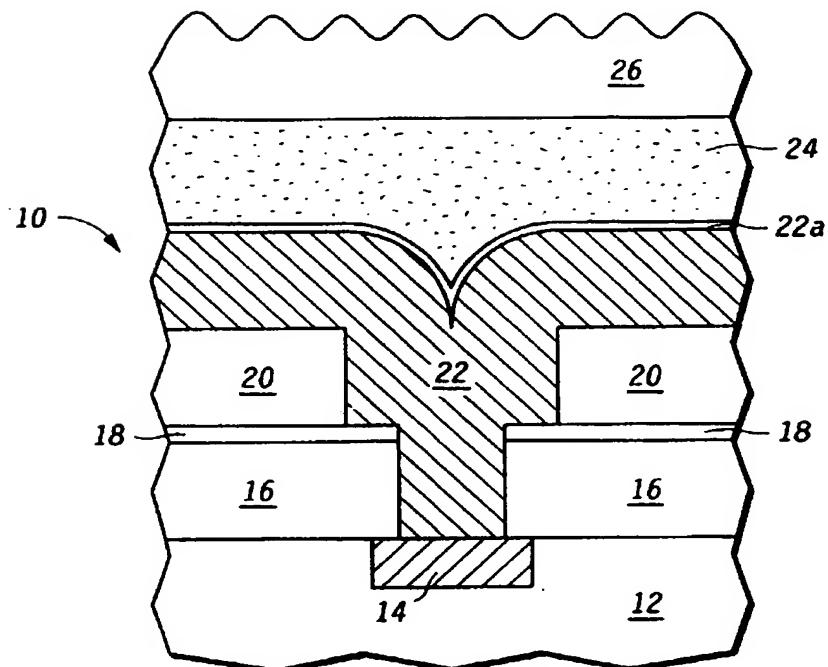


图 2

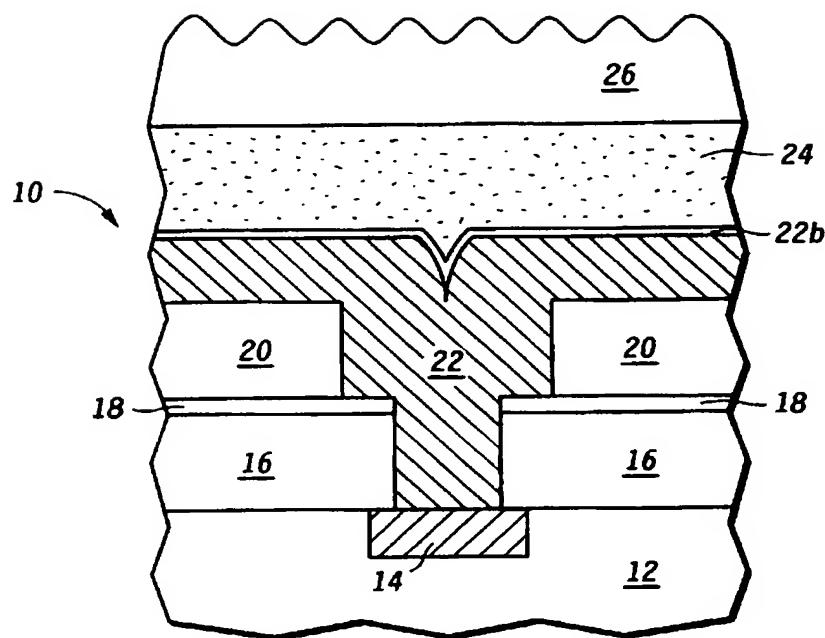


图 3

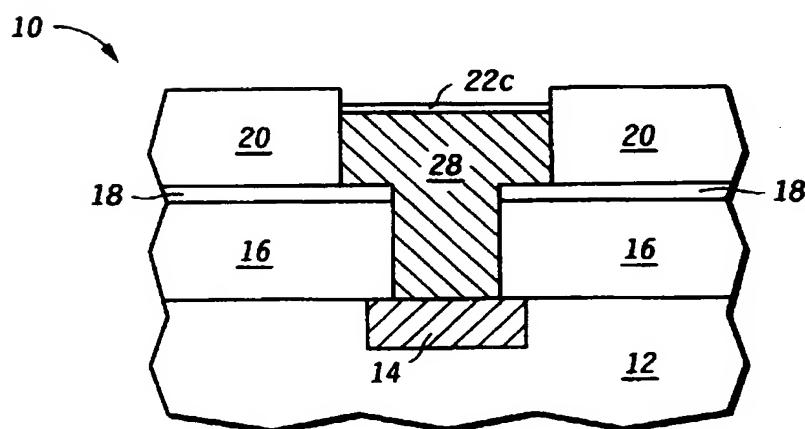


图 4

96-101-100

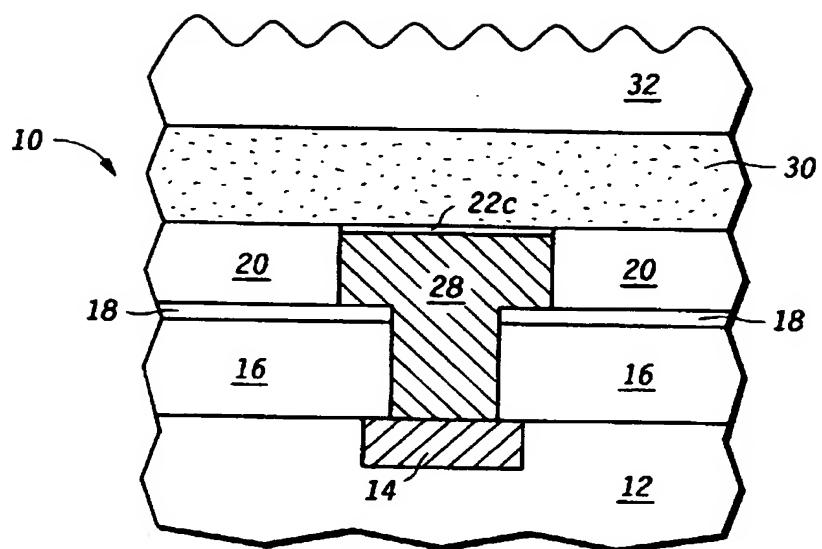


图 5